SPMによる毛髪の表面評価

高知工科大学
知能機械システム工学科
学籍番号　1020143
提出者　春田　敦史

指導教員　竹内　彰敏

目次

１． 緒言

１．１研究背景

毛髪は紫外線などの外的環境要因や、パーマ、ブリーチ、ヘアダイ、カラーリングなどの化学的要因、ブラッシング等の物理的要因によって損傷を受けている。そうした背景の中で、シャンプーやリンス等のヘアケア商品の開発と共に毛髪の損傷に関する評価方法も種々研究されて来ている。大きくは表面評価の物理的手法と、化学的手法に分かれる。主な物理的手法も表面評価と機械的性質の評価法に分かれる。

表面評価法には、電子顕微鏡を使った毛髪の表面状態の観察や、EACA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）による数十Åの深さの毛髪表面における化学剛性および結合状態の観察、櫛通りの良さ、光沢、手触りさがある。そして、毛髪の機械的性質の評価法として引っ張り特性、ヒステリシス特性、応力緩和、ねじれ特性、曲げ特性などがあげられる。

化学的手法としては、損傷毛の Cu 吸着量の定量（Weber 法)、毛髪のアミノ酸組成の分析などが知られている。

このように、今まで多くの毛髪損傷診断技術が報告されているが、これらの評価方法は毛髪表面の状態と毛髪全体の静的弾性に関するものが多く、毛髪の微細構造と損傷に関する研究は少なく、これらの評価方法も問題点を抱えている。

一般的な評価方法	評価	問題点
電子顕微鏡	表面	解析出来ない
動摩擦係数、コーミングフォース	櫛通り	試料本来の摩擦が測れない
引張り特性	強度	試料全体の影響が出る
応力緩和	繊維強度	時間がかかる
ねじれ特性	剛性	試料全体の影響が出る
曲げ特性	硬さ・腰	試料全体の影響が出る

表 1.1　一般的評価とその問題点

１．２研究目的

毛髪が損傷していると言う事を言い換えれば、毛髪を覆っているキューティクルが損傷を受けたと言う事である。つまり、キューティクル１枚１枚の損傷による微細構造の変化の集まりが、毛髪の表面全体の損傷になるのである。よって、キューティクル１枚程度の微細な領域の構造の変化を評価する事は、毛髪全体を評価した結果と同じ結果になるはずであると考え、毛髪の表面評価を行った。

また、本研究により微細領域からの評価が確立すれば、今までの評価より簡単に早く評価する事が出来ることや、一本の毛髪に違う処理を施した時の結果が分かるなどの微細領域ならではの利点を生かし、ヘアケア商品を開発していく時の新たな評価になると思う。

今回、毛髪の表面測定に SPM（走査型プローブ顕微鏡）を用い測定を行った。SPM は微細部分の測定に適しており、２０μm 四方という微細部分が計測する事が出来る。

SPM の一種である AFM（原子間力顕微鏡）は、原子間力を利用し表面の凹凸画像を検出する原子間力顕微鏡であり、毛髪表面状態の観察が可能で SEM より、細かな形状まで観察する事ができ光沢や手触りに関する統計量が観測できる。

LFM（摩擦顕微鏡）により、試料表面の摩擦の大小によるカンチレバーのねじれを計測する事で、櫛通りや手触りに関する統計量が計測できる。

また、AFM ・ LFM を用いて観測した表面形状を解析処理にかける事ができるので、毛髪表面の微細構造の変化色々な統計量パラメータとして表す事ができる。

表２に示す一般的評価と深い関わりを持つ各統計量パラメータを用い解析を行う事で、微細領域から表面評価ときの、指標としてとした。。

一般的な評価法			SPM		統計量パラメータ
項目	ブリーチ処理後	要因	AFM	LFM	
手触り	悪い	表面粗さ・摩擦	○	○	RmaxD
くし通り	悪い	摩擦力増加	△	○	Rz Rq RmaxD
光沢	悪い	表面粗さ	○	ー	Rq Ra
曲げ	腰が無くなる	強度低下	ー	ー	
硬さ	軟らかくなる	毛小皮の損傷	ー	ー	
引っ張り	弱い	強度低下	ー	ー	
応力緩和	たわみやすい	繊維損傷	ー	ー	
保湿	パサつく	表面損傷	ー	ー	

表１．２　一般的な評価法とSPMによる評価

２．これまでの毛髪評価方法

２．１ 電子顕微鏡

毛髪表面状態の観察をするために用いられる。

SEM を使用し、毛髪表面状態の観察する事が多い。

SEM とは、セットした試料に大量の電子ビームを浴びせ、試料から発生する２次電子をセンサーによって読み取り、その量の大小を画面に白黒の濃淡で試料の表面形状を表示する仕組みとなっている。

また、毛髪が液体や気体（空気中の水分を含む）中で反応する際の寸法変化を測定するのにも適している。

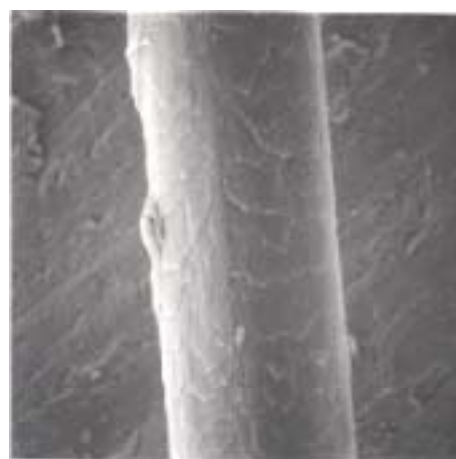



図 2.1-a: 未処理毛　　SEM 像　　図 2.1-b: ブリーチ処理毛

図 2.1-a と図 2.1-b を比較してみると、未処理毛に比べブリーチ処理毛の表面が溶け出して滑らかになったような感じを受けるが、キューティクル一枚当りを見てみると、ブリーチ処理毛の方があれている。

顕微鏡法と呼ばれる手法により毛髪の直径を測定する事が可能で、直径 D が明らかになる事により、半径 r，断面積 A，体積 V，表面積 Su が以下の式によって計算できる。

$$A=0.7854D^2,\ V=0.7854D^2L,\ Su=D\pi L$$

２．２ 光沢

毛髪に光を当てると、入射光は表面で反射するか屈折する。屈折された入射光の一部は毛髪内に入り、吸収され、毛髪内で反射、屈折した後、再び毛髪の外へと散乱され、光の屈折が起こると毛髪の光沢が無くなるとされている。

測定法は、毛髪を１０ｃｍの円筒に整列させて巻いた毛束に光を当て、受光器を入射光束に対して 160℃の位置におき、試料毛髪を回転させ最大値を読みとる。光源は試料毛髪から 10ｃｍの距離で固定する。受光器までの距離（Ｘ）を 2 点以上かえて反射光強度を測定すると、正反射（Ｓ）および拡散反射（ｆ）が計算できる。この場合には、cosC は cos８０度になる。

反射光の強度＝Ｓ・ｆcosC／Ｘ×Ｘ

また、暗色の毛髪は明るい色の毛髪よりも光沢があるように見える事が多いがこれは、毛髪内で反射した光が繊維内で吸収されるために光沢があるように見えるだけである。

２．３ ESCA

ESCA とは Electron Spectroscopy for Chemical Analysis の略で固体表面の数ｎｍ（数十原子層）の表面分析法である。

真空中で固体表面にＸ線を照射すると、Ｘ線によってエネルギーをもらった表面原子から電子が飛び出す。この電子は、Ｘ線などの光の照射によって発生するので、光電子と呼ばれており、この光電子は、元素に固有のエネルギー値を有しているので、そのエネルギー分布を測定することによって組成を調べることができる。表面から深いところで発生した光電子は、表面に出てくるまでに吸収されるため、この方法による分析深さは、平均的な表面層の数十原子層（３～５ｎｍ）の領域になる。

毛髪においては数十Åの深さの毛髪表面における化学剛性及び元素の結合状態の変化を観察し損傷を推定する事が可能である。

２．４ 動摩擦係数，コーミングフォース

毛髪の櫛どおり性を評価する為の方法である。

櫛どおりやすさに関係する毛髪の性質は、摩擦係数、毛髪の硬さ、静電気、曲率半径、直径、長さなどが挙げられる。

ブリーチ処理によって櫛どおりは悪くなるが、ブリーチ処理による曲率の変化、硬さ、直径、帯電性の変化はほとんど無いことから、表２．２からも分かるように、その最大の要因は摩擦の増加である。

表２．４ 櫛通りに関わる性質

櫛どおりを良くする性質	櫛どおりを悪くする性質
硬さ	曲率
直径	静電気
	摩擦

毛髪の摩擦係数測定にはドラム回転法が用いられており、測定対象は毛髪 1 本で、毛髪の両端に等しい錘をつけ円筒（ドラム）上にかけ、一方の錘をねじり秤の上に置き、円筒の回転により生ずる摩擦力を測定するという手法である。

この円筒を櫛とみなし、円筒の材質を変えることにより様々な櫛による櫛どおりの良し悪しが明らかとなる。

また、櫛どおりのよさ（ヘアケア）を考えた場合、毛髪表面の摩擦係数は大きなファクターとなり、毛髪の湿潤状態における摩擦係数は乾燥状態の摩擦係数よりも大きい。（表 2.3－a）また、特に摩擦を考えた場合、毛髪には方向性がある。逆方向の摩擦係数は、順方向の摩擦係数よりも大きくなり、この傾向は乾燥状態よりも顕著である。（表 2.3－b)[3)]

表2.4―a: 摩擦面材質（櫛の材質）と毛髪の摩擦係数

	動摩擦係数 μ_k		
	硬質ゴム	ナイロン	アルミニウム
乾燥毛	0.19	0.14	0.12
湿潤毛	0.38	0.22	0.18

表2.4－b: 毛髪の方向と摩擦係数

動摩擦係数 μ_k		
	順方向	逆方向
乾燥毛	0.12	0.14
湿潤毛	0.19	0.25

２．５ 引張り特性

人毛の引っ張り特性を評価する一般的な方法は、荷重－伸長法である。すなわち既知の長さ（通常 5cm）の毛髪を一定速度（0.25cm／min が適当）で、水中、緩衝液中、あるいは一定湿度(約 60％RH)でインストロンテスターのような自動装置によって延伸する方法である。

引っ張り特性は、表面特性とは異なり、毛髪全体の特性であり、毛小皮に関係の無い毛皮質の特性である。Scott は一定条件下で毛小皮を削り落とした毛髪の引っ張り特性を調べ、毛小皮が特性に寄与していないと結論している。すなわち、毛髪の引っ張り特性を左右するのは、毛髪の構造において大部分を占める毛皮質である。

ブリーチ等、毛皮質に影響を与える処理を施した場合、毛髪の引っ張り特性は表 2.4 の様に低下する。

表 2.5 未処理毛、脱色毛の引っ張り特性の変化

	20%伸長にかかる力(g)		引っ張り特性における減少率（%）
	未処理毛	脱色毛	
湿潤時	16.67	7.01	58
乾燥時(55%RH)	36.71	33.80	8

また、応力緩和とは毛髪を一定の長さに延伸し、処理し、そして延伸された長さに保ち、時間による応力の減衰を追跡する方法である。これも人毛の引っ張り特性を測定する方法の一つである。

２．６ ねじれ特性

毛髪は普通、コーミング，ブラッシング，セットする際にねじられている。

ねじりに対する抵抗はねじり剛性率といわれ、1cm 当り 1 回転のねじりを生ずるのに必要なトルクで表される。

ねじり剛性及びねじり係数を求めるには幾つか方法があるが、全てねじり振子法に基づいており、1 本の毛髪の端に小さな振子をつるし自由回転させる方法である。

ねじり係数 Et は、振動時間(P)（通常 10～20 回の振動をとる)，毛髪の長さ(L)，毛髪の半径（r)，振子の慣性モーメント(I)により計算できる。

パーマ処理毛と未処理毛のねじり特性についての Bogaty の結果を表 2.5 に要約してあるが、処理毛の剛性率は低相対湿度で未処理毛より大きく、そして 90%以上の相対湿度でより小さくなることが分かる。

表 2.5　Bogaty のデータによるウェーブ毛と未処理毛のねじり係数

RH (%)	未処理毛 $Et*10^{-10}dyn/cm^2$	ウェーブ毛 $Et*10^{-10}dyn/cm^2$
41	1.19	1.25
58	1.06	1.13
65	0.89	0.99
81	0.73	0.76
93	0.42	0.40
100	0.22	0.14

Et：ねじり係数

$Et=8\pi IL/r^4P$

2．7 曲げ特性

毛髪の曲げ係数を測定するために、多くの方法が考えられていが、なかでも平衡繊維法は、他の方法よりもばらつきが少なく最も扱い易い試験法であり、この方法は毛髪にのみ有効である。

毛髪の端を短いプラスティックチューブに通し、テーパーのついた毛髪を細いワイヤーフックにつるし,毛髪両端に小さな同じ荷重を与え、垂直に垂れた 2 本の毛髪間の距離 d を測定しその距離が毛髪の硬さの指数、硬さ係数 G となり、下記の式より計算できる。[4)]

$$G=Td^2/8$$

T はそれぞれ毛髪両端にかかる力で、dyn(g×980.6cm/sec²)と表される。また、曲げ弾性係数 E_B もｄより計算できる。

$$E_B=\pi Td^2/2A^2$$

A：毛髪の断面積

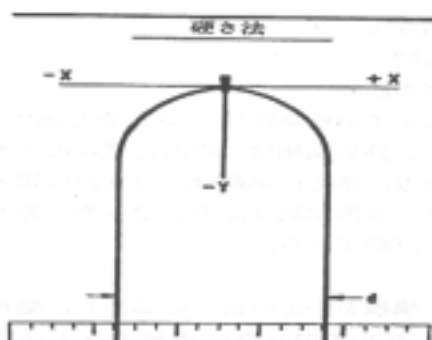



図 2.6.1-a 試験における毛髪織

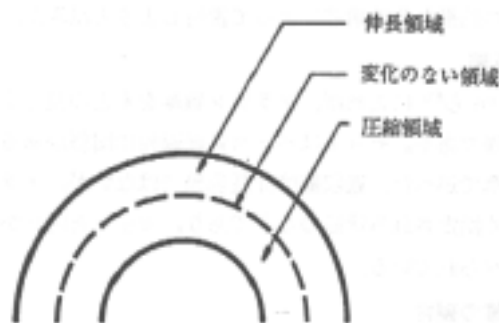



図 2.6.1-b 曲がった毛髪の模写

2. 8 ボディ感

ボディ感は、繊維の原料または織地の引き締まった柔軟な、しっかりした感じといった感触的な性質である。毛髪の場合は、視覚的および感触の両方で評価される毛髪の量あるいは見かけ上の毛髪全体の容積として定義される。また弾力性も関係がある。

繊維の摩擦、硬さ、曲率、断面積または直径、重さ、長さなどに関連した複雑な性質である。

ボディ感を決める５つの基本因子は、頭髪の密度、硬さ、直径、繊維間相互作用、曲率となっている。

増加させる性質	減少させる性質
硬さ	重量
直径	
曲率	
静摩擦	
動摩擦	

図 2.7 単繊維の性質とボディ感の関係

2．９硬さ

ブリーチ剤の影響により、キューティクルを含めた毛髪全体が損傷を受ける。それ影響で毛髪内のジルフィド結合が開裂し、一般的に腰が無くなるという状態になる。

毛髪に鉛直方向に荷重を加え、最大応力点を迎えた地点までの面積で硬さを測る。

２．１０SPMと一般的評価との関連性

一般的な評価方法	評価	問題点
電子顕微鏡	表面	解析出来ない
動摩擦係数､コーミングフォース	櫛通り	試料本来の摩擦が測れない
引張り特性	強度	試料全体の影響が出る
応力緩和	繊維強度	時間がかかる
ねじれ特性	剛性	試料全体の影響が出る

図 2.8　一般的評価の問題点

図 2.8 に示すように一般的な評価にも問題点がある。SPM を使い評価していく上での利点は、AFM を使う事により、表面画像を観察しなが見た目の損傷具合が、粗さパラメータなどで数値がされ解析が出来る。

動摩擦係数係数を測定する時に、試料に他の材質を当てて摩擦力を検出する為に、試料が損傷を受けた時の純粋な摩擦力が測れないという問題点があるが、LFM はカンチレバーを直接試料に当てないので、試料の摩擦力を測る事が出来ます。

上に示した一般的な評価方法と、SPM で評価できると思われる評価を図 2.8 に示す。これらの各統計量パラメータを使い解析していく事で微細領域からの評価の可能性が明らかになると考えた。

一般的な評価法			SPM		評価パラメータ
項目	ブリーチ処理後	要因	AFM	LFM	
手触り	悪い	表面粗さ･摩擦	○	○	RyD
くし通り	悪い	摩擦力増加	△	○	RRzD Rq RyD
光沢	悪い	表面粗さ	○	ー	Rq Ra
曲げ	腰が無くなる	強度低下	ー	ー	
硬さ	軟らかくなる	毛小皮の損傷	ー	ー	
引っ張り	弱い	強度低下	ー	ー	
応力緩和	たわみやすい	繊維損傷	ー	ー	
保湿	パサつく	表面損傷	ー	ー	

図 2.8　ブリーチ後の一般的評価と SPM の関係

３　実験装置ならびに試料

３．１ 準備

・SPM

型番：ＮＶ2000

特徴：カンチレバー真上より光学顕微鏡観察ができる為、サンプルの位置決めやカンチレバーの調整を素早く正確に行う事ができる。

ユニットの交換により AC-AFM 等の各種測定が行える。

光学リニア補正機構によるデータ補正により、歪みの少ない測定結果が得られる。

ホストコンピュータにワークステーションを使用する事で、多彩な画像解析やデータ処理が行える。

＊光学リニア補正原理

ピエゾスキャナは、非直線的な印加電圧・変位特性を示し、1 辺が 10μｍを超える走査範囲の際は SPM 像が歪む。そこで XY 方向の変位を小型の光学式変位センサーで検出し、圧電体の XY 走査をフィードバック制御して歪みを補正しているものである。

カンチレバー(２ch-SPM 用探針)仕様：長さ 100μm，幅 20μm，厚さ 0.8μm，探針形状 ピラミダル（四角錐），探針長 2.9μm，ばね定数 0.37N/m，先端径 20ｎm以下

・ 毛髪（サンプル）：4 才女児
・ 超音波洗浄機
・ ブリーチ剤
・ 試料台
・ 両面テープ
・ カッター
・ ピンセット

３．２ SPM とは

SPM（Scanning Probe Microscope）とは、走査型プローブ顕微鏡のことであり、ＳＴＭなどから発生した様々な分析手法の総称である。ＳＴＭと同様に圧電素子を探針制御・走査に用います。探針と試料表面の間隔をトンネル効果、原子間力、電磁気力などの近接相互走査をフィードバックの制御信号にして １ｎｍ程度に保ちます。探針捜査中に局所磁場、表面温度や光照射効果などの局所信号を検出する事により、凹凸画像に加えて局所物性を画像化する事が出来ます。局所信号検出機能を探針が受け持つ場合と、新たに光電子増倍管など検出を付加する場合があります。

３．３ AFM

３．３．１ AFM の原理

AFM とは Atomic Force Microscope の略で原子間力顕微鏡である。その仕組みは、近接する 2 つの物体間には必ず力が働くため、板ばね状のカンチレバーの先端にある探針を試料表面に近づけると、カンチレバーは探針―試料間の力によって引力の場合には試料方向に、斥力ではその反対方向に曲がります。カンチレバーの弾性定数は通常既知なので、この微小な曲がり（変位）を測定する事によって、探針―表面間に働く局所的な力を知る事が出来ます。この力を測定しながら試料（あるいは探針）を機械的に二次元走査する事で、試料表面の力の二次元像が得られます。（constant height mode）(図 3.2).また、この力の信号を一定にするように試料の z 方向の位置を帰還制御しながら試料を走査し、各点での試料の移動量を記録する事で、表面の三次元的な微細形状像も得る事が出来ます。(constant force mode).

AFM は、しばしばＳＦＭ（走査型表面力顕微鏡）とも呼ばれています。

AFM とほぼ同じ装置構成を持つ顕微鏡として、探針を磁性体にする事で表面の磁気力を検出する磁気力顕微鏡（MFM）,探針の横方

向に働く力を検出する摩擦力顕微鏡（FFM）等があります。

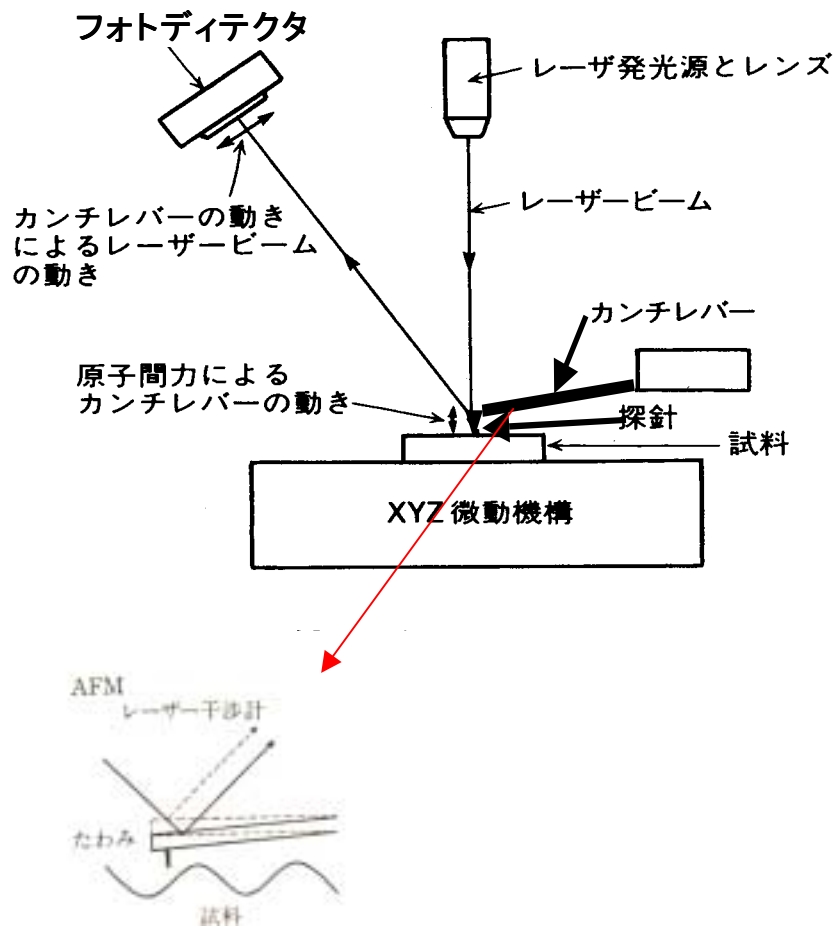



図 3.2: AFM の原理

３．３．２ AFM の装置構成

装置は表面力を検出する探針付きカンチレバー、カンチレバーの変位測定系、試料走査機構、画像データ表示、記録系から構成されます。

カンチレバーは微弱な力を検出する必要があるため、その弾性係数は、0.01～１N/m と小さくなければなりませんが、一方で測定系の雑音となる機械振動の影響を受けないために、共振周波数を数十ｋHz 以上に高くしなければなりません。カンチレバーを微細化することにより、この一見相反する条件を満たすことができ、実際に半導体微細加工プロセスを用いて作られた Si_3N_4,Si 製カンチレバーが実用化されている。

３．３．３ AFM の測定モード

・コンタクトモード

短針と試料面に１０$^{-8}$N 以下の力で押し付けて探針から試料間の斥力を測定する。

しかし、装置の設定荷重が０N（ゼロニュートン）であっても大気中測定では探針が試料に触れているだけで試料には荷重がかかっていると言われている。その荷重をメニスカスフォースといい、１０$^{-7}$N 程度の力がかかっているとされている。測定環境（湿度、温度）等により、大気中の水蒸気が試料表面に吸着し、試料表面に形成されたコンタミ層の厚さが変化し、それに伴いメニスカスフォースも変化するので、１０$^{-7}$N というのはあくまでもおおよその値とされている。

メニスカスフォースはおおよその値と言われているだけで、装置が認識することはできない為である。

よって実際に試料にかかる荷重というのはメニスカスフォースに装置により設定した荷重が加わったものと考えるのが良いとされている。

・ノンコンタクトモード

探針を試料から５０nm 程度離して探針から試料間の引力を検出する。引力の検出には、AC 検出方式を用いており、非接触の為、柔らかい試料の検出に適している。（AC 検出方式：カンチレバーを共振周波数付近で振動させ、引力による振幅の変化を検出する。）

・サイクリックコンタクトモード

ノンコンタクトモードと同様に探針を試料間に接触する程度に近接させ，試料表面との間歇的な接触による振幅の変化量を検出する。柔らかい試料、探針との相互作用が大きい試料の測定に適している。

なお、測定は、コンタクトモードで装置設定荷重は、５ｎＮにて行った。

３．４ LFM

３．４．１ LFMの原理

LFM（Lateral Force Microscopy）又は FFM（Frictional Force Microscopy）は摩擦顕微鏡と呼ばれている。ＬＦＭではプローブの横方向（Lateral）にかかる力を映像化しており、摩擦力の違いをとらえると共に段差エッジを強調した画像が得ることが出来る。

LFM は試料表面の凹凸に応じてカンチレバーが動き，その動きに従ってカンチレバーに当てられたレーザー光が反射してフォトディテクターに入る光量が変わり電流値の変化としてとらえられる。AFM プローブが横方向の力を受け，カンチレバーがねじれるので，フォトディテクターに入るレーザー光の光量が相対的に左右で差が出てくる。それを LFM 信号として映像化している。実際，4 分割されたフォトディテクターに入る信号は同時に検知されているので,試料表面の凹凸像と LFM 像も同時に得ることができる。

ＬＦＭは、摩擦力顕微鏡と言われているが、実際のところ、「ＬＦＭがいかなる物理量を測定しているのか」という問題を理論的観点から解決する必要があると考えている。

３．４．２ LFMの装置構成 (図 3.3)

試料を発振機により Y 方向に振動させる。この時のカンチレバーのねじれ振動は、AFM の４分割ディテクターで横方向の変位として検出する。カンチレバーのねじれ振動信号はマルチモジュレーションコントローラ（ロックイン検出器）により、振幅 A または Asinθ、Acosθのデータに変換される。XY スキャナにより資料面内を走査する事により、摩擦力分布を得ることができる。表面形状（AFM 像）はディテクターの縦方向変位の DC 成分を利用して同時測定する。[7)]

Laser diode
Optical detector
Sig.
y vibration
Multi-modulation controller
A cos δ
Sample
Ref.
y axis
A sin δ
Servo Control
z axis
Oscillator
x-y scan
Topographic Image

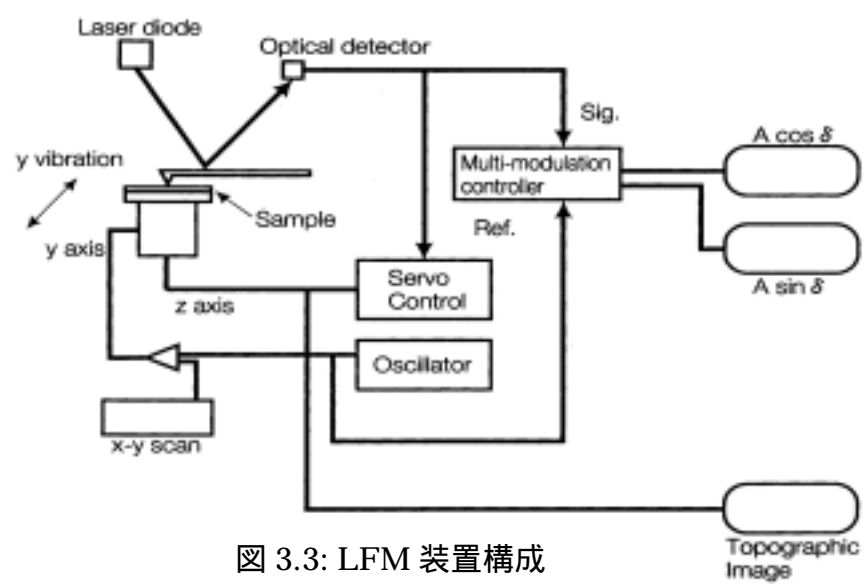



図 3.3: LFM 装置構成

３．６ 毛髪

３．６．１ 毛髪の構造と性質

毛髪は、ケラチン質の繊維でありかなりの個人差はあるが、一般的には、直径平均約φ５０～１２０μｍ、頭部に約 10 万本存在している。毛髪の構造は大きく分けて、図 3.6 に示す通り三つの部分からなり、最外側を鱗片状あるいは屋根瓦状に覆っている毛小皮(キューティクル)、その内側に大部分を占める毛皮質（コルテックス）そしてその中心部には毛髄質（メデュラ）が存在するという基本的構造になっている。ケラチン蛋白の死んだ単細胞からなっており、損傷に対する自己修復機能は無く，正常な人間では約８～１０万本存在する。成長速度は約１㎝／１ヶ月である。

毛髪の形状は、真円ではなく楕円形の形をしており、引張り張力を加えれば伸びるや、湿度によりその物理的特性値の変化が大きく、ケラチン蛋白の死んだ単細胞からなっており、損傷に対する自己修復機能は無く，速度は約１㎝／１ヶ月である事が知られている。

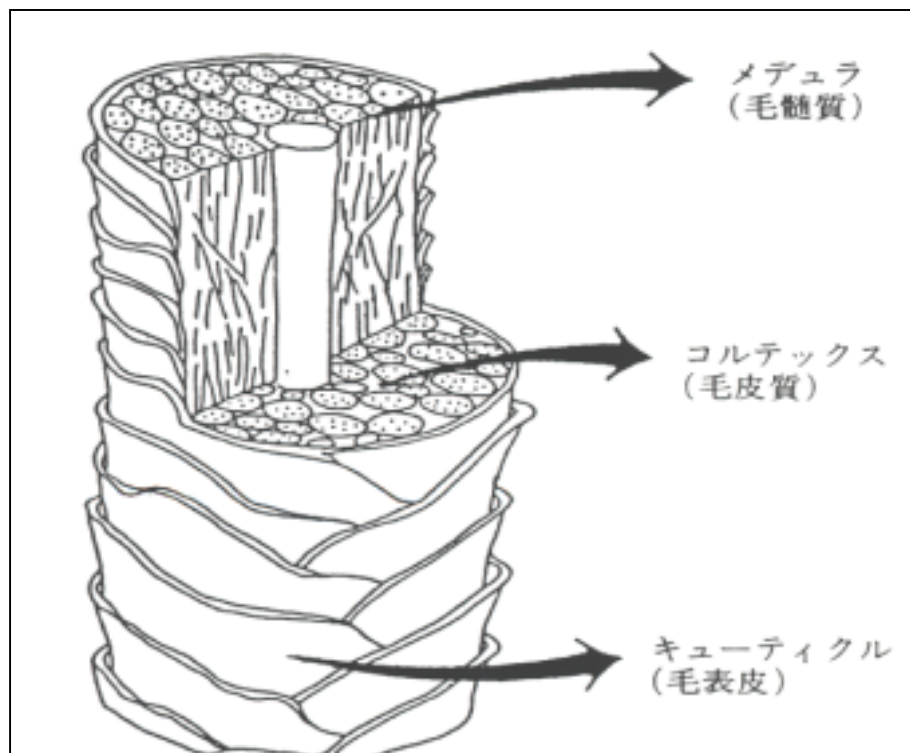



図 3.6　毛髪の構造

３．６．２ ブリーチのしくみ　(図 3.6)

一般にブリーチ剤はアルカリ性酸化染毛剤を指し、このタイプの染毛剤はほとんどが、パラフェニレンジアミンのような酸化染料（染料中間体）やアルカリを配合した 1 剤と過酸化水素水を配合した 2 剤がひとつのパッケージに入っており、この 2 つを混ぜ合わせ、毛髪に塗布し使用する。

アンモニア等のアルカリ剤は、まず毛髪を軟らかく膨らませ、過酸化水素の分解を促進させる。過酸化水素の分解によって発生した酸素が、毛髪の中にあるメラニン色素を酸化分解する。

毛皮質（コルテックス）内部に存在するメラニン色素はもともと、分子量が大きく黒色から暗褐色であるが、分解されると分子量が小さくなり、茶褐色に脱色される。これがブリーチ作用である。アルカリ性酸化染毛剤はこのブリーチ作用の強さを調節する事により元の髪よりも明るい色に変える事が出来る。

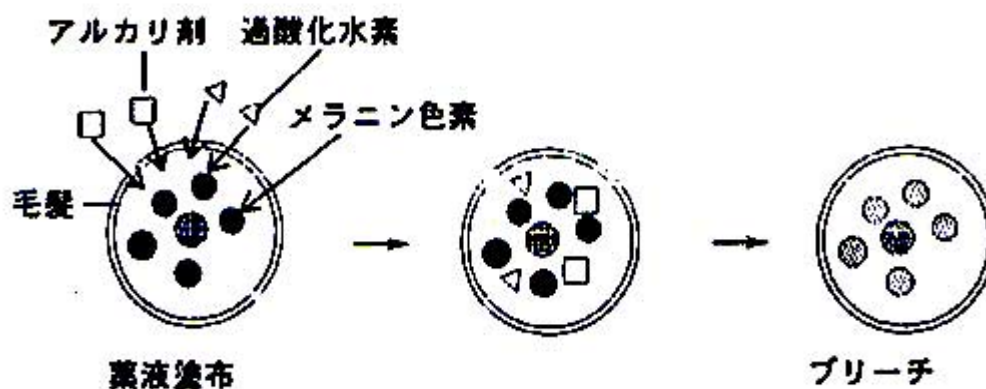



図 3.6: ブリーチ作用

３．６．３ ブリーチ剤の成分

セタノール（セチルアルコール）

使用対象品

クリーム類・乳液・ほお紅・リンス・ベビーローション・ポマード デオドラント・制汗剤・まつ毛オイル・ファンデーション・口紅・マスカラ・シャンプー

用途　乳化安定助剤

毒性　弱い。

総合危険度　今のところ危険性の少ない添加物

発がん性　アレルギー

プロピレングリコール（ジプロピレングリコール）

使用対象品

乳液・クリーム類・化粧水・マスカラ・ファンデーション・ほお紅・シャンプー・リンス・養毛剤・アフターシェービングローション・制汗剤・口紅

用途　保湿剤

毒性　飲み下すと腎臓障害を起こす。溶血性がある。

総合危険度　今のところ危険性の少ない添加物

発がん性　なし

アレルギー　なし

パラベン（パラオキシン安息香酸エステル類）

使用対象品

クリーム類・ミルキーローション・ベビーローション・アイシャドウマスカラ・口紅・ほお紅・フェイスマスク

用途　殺菌・防カビ・保存剤

毒性　人により接触皮膚炎を起こす。アレルギー性湿疹。飲み下すとむかつき、嘔吐、酸性症、薬物発疹、発熱、メトヘモグロビン症、肝炎。

総合危険度　毒性があり、体質的に不安のある人は要注意
発がん性 なし
アレルギー 本人や家族にアレルギー体質、皮膚炎、花粉症、喘息など
　　　　　の病歴を持つはなるべく控えて欲しい物質

エデト酸（エデト酸塩）
使用対象品
　　ナリシングクリーム・ミルキーローション・ファンデーション・
　　シャンプー
用途　変質防止剤・保存剤
毒性　皮膚、粘膜に刺激。喘息、皮膚発疹などのアレルギーを起こす。
　　摂取されるとカルシウム欠乏症となり、血圧降下、腎臓障害を起
　　こす。
総合危険度　毒性があり、体質的に不安のある人は要注意
発がん性　なし
アレルギー 本人や家族にアレルギー体質、皮膚炎、花粉症、喘息など
の病歴を持つはなるべく控えて欲しい物質

４. 実験方法

４．1試料作成方法

用意した２本の試料（毛髪）から表面に付着したゴミや埃を取り除くために、試料を傷めない程度に 10 分間水中で超音波洗浄し、十分に試料から水気を取るために約１時間自然乾燥させる。そして用意した市販のブリーチ剤を使い１つの試料を脱色させる。３０分ほどブリーチ剤で脱色させた後に、ブリーチ剤を洗い落とすために試料を傷めないほどの出力で１０分間超音波洗浄し、約１時間自然乾燥させる。

また今回、紫外線などの外的要因や、環境的要因・化学的要因等の影響が少ないと思われる 4 才女児の毛髪を用意した。

４．２ 測定方法

乾燥させた毛髪を試料台に載せ、損傷が少ないとされる毛根付近の 20μm四方を AFM･LFM が同時測定できる 2ch-SPM を使い測定する。その後 AFM･LFM の測定画像から全体的な傾向を把握した後、AFM･LFM の測定画像双方の画像から５μm四方を４箇所取り上げ、フィッティング処理を施し、毛髪の曲率を除いて平面化させ、５μm四方の領域毛髪表面の粗さや摩擦を調べるために統計的な解析を行い、その平均値で毛髪の表面評価を行い、各評価に関係する統計量パラメータを抽出し損傷具合を調べる。

なお毛髪は、湿度・室温に影響を受けやすい為、共に同じ条件下で行った。

測定時の注意点は、

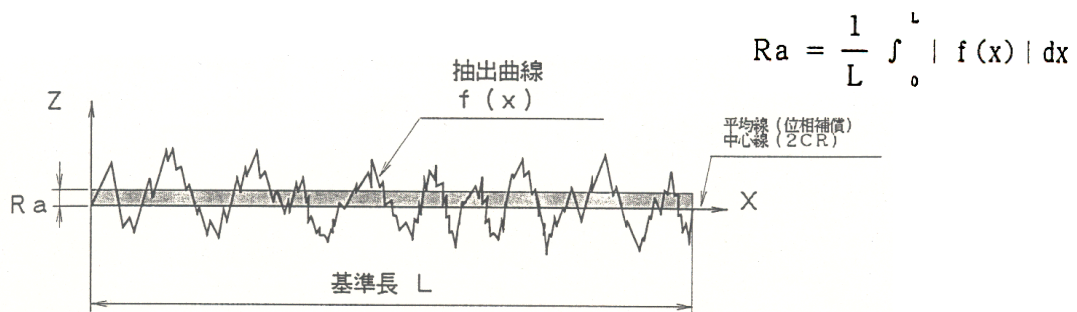
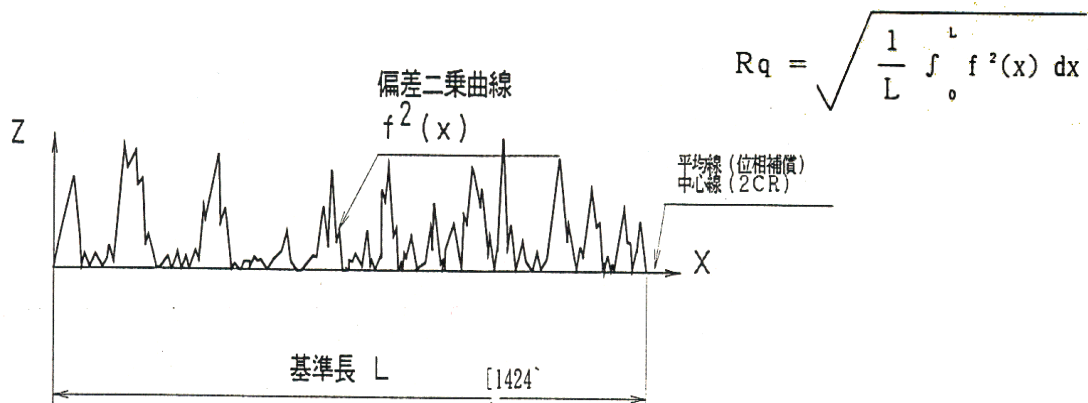
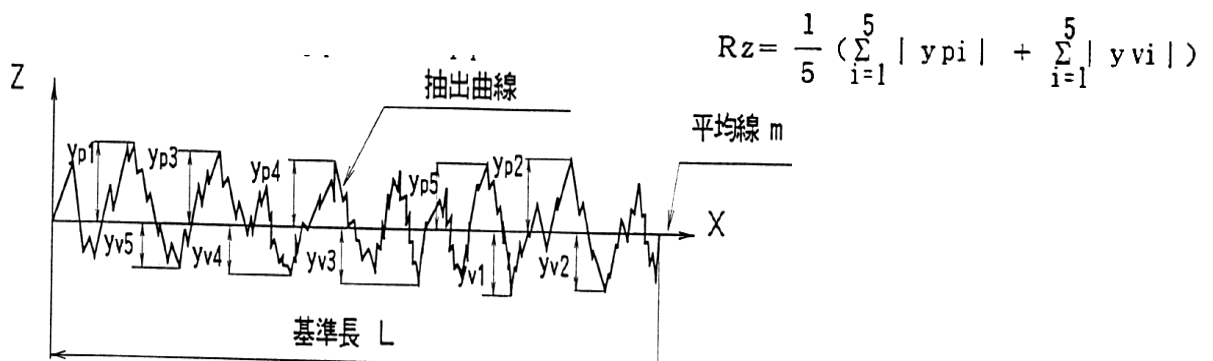
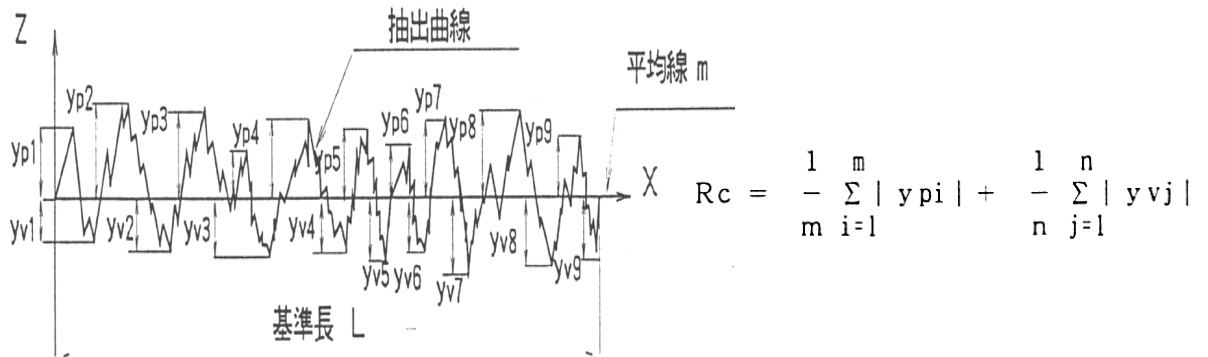
・微細領域のミクロな測定をするので、サンプルに傷を付けないように細心の注意を払う。

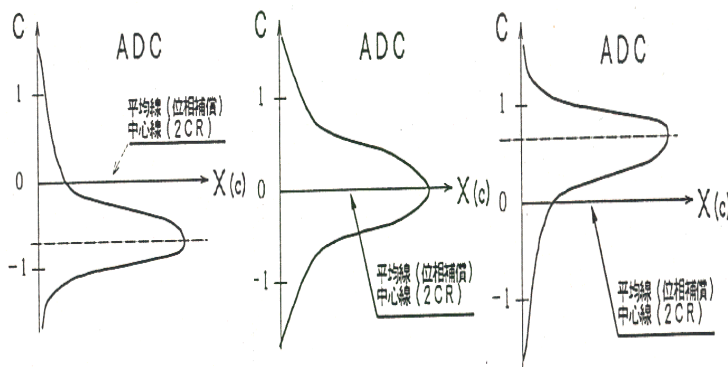
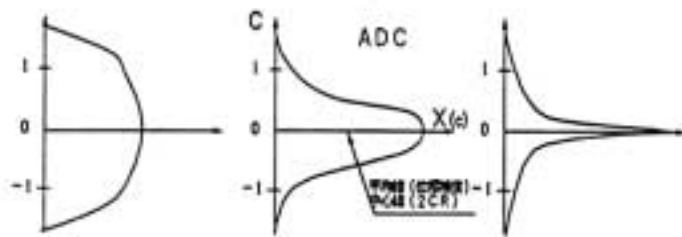
・毛髪は水分を持つ事により状態が大きく変化するので、必ず乾燥させる。

等の点に注意し、SPM を使い計測を行った。

４．３ パラメータ

以下の６つのパラメータ特性より、毛髪の損傷を評価できる可能性があると考え解析を行った。

・Ｒａ：中心線平均値

・Ｒｑ：二乗平均平方根値

・ＲｙＤ（Ｒｚ）：最大高さ（ＤＩＮ法）

・ＲＲｚＤ（Ｒｃ）：十点平均値

・Ｒｋｒ：尖り度

$$Rsk=\frac{1}{Rq^{3}}\int_{-\infty}^{\infty}Z^{3}P(z)\,dz=\frac{1}{Rq^{3}\times n}\sum_{i=1}^{n}y_{i}^{3}$$

・Ｒｓｋ：歪み度

$$RKr=\frac{1}{n*Rq^{4}}\sum_{i=1}^{n}Yi^{4}$$

Rq：二乗平均平方根粗さ

５. 実験結果と考察

５. １ AFM 測定画像

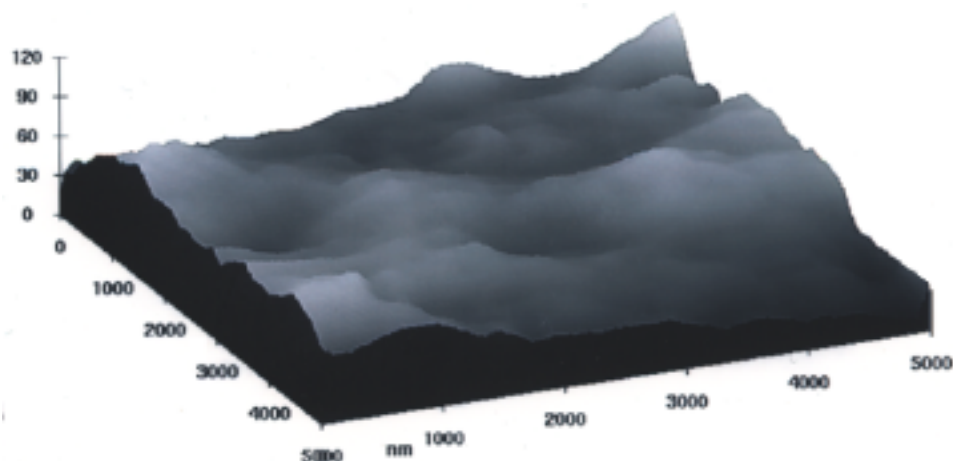



図 5.1　未処理毛

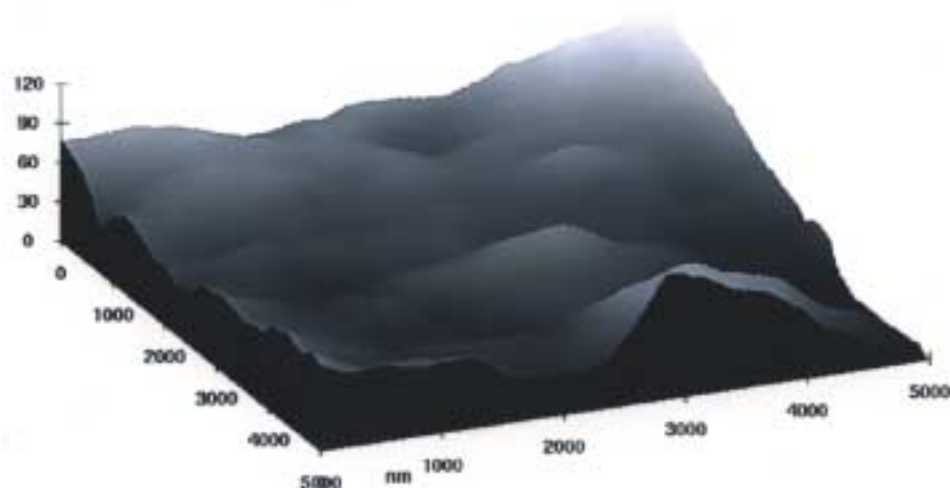



図 5.2　ブリーチ処理毛

SPM により測定した 5μm四方図、図 5.1 と図 5.2 を比較してみると、ブリーチ処理毛の方が局所的に大きな髪の方が局所的に大きな値を示している事が分かる。この事から、ブリーチの影響が表面にも現れている事が分かり、ブリーチする事により、表面が粗くなるという一般的な評価と見た目の対応がつく事が分かる。

５．２ LFM 測定画像

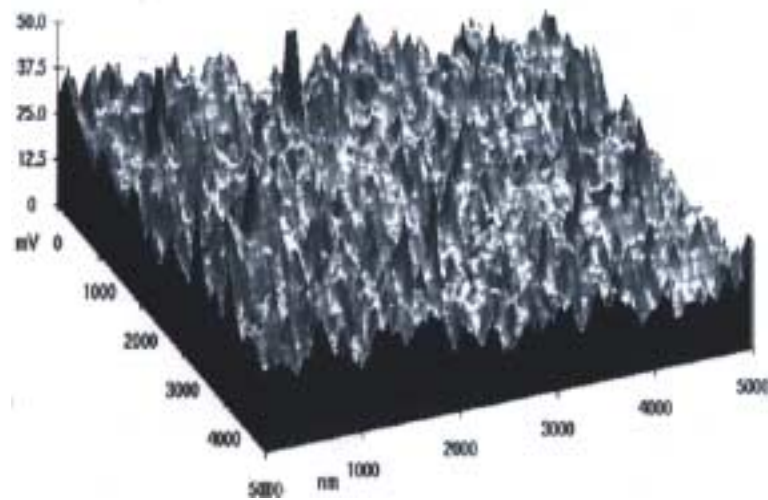



図 5.2－(a): LFM 像　未処理毛

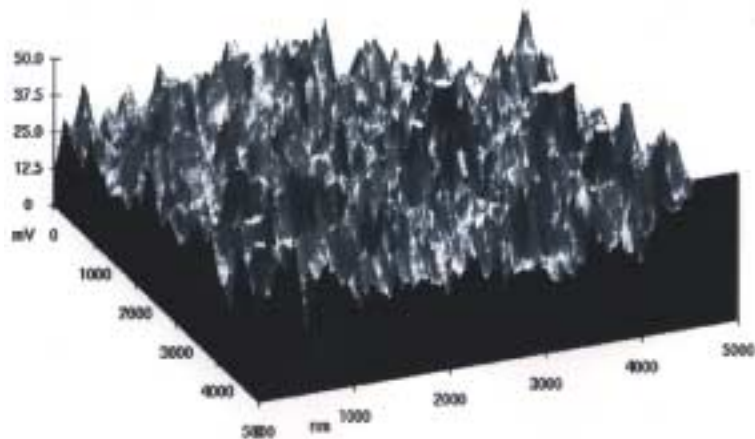



図 5.2－(b): LFM 像　ブリーチ処理毛

図 5.2-a と図 5.2-b を比べてみると明らかに、ブリーチ処理毛の方が摩擦変動分が大きいことが分かる。表面だけではなく、摩擦の平均もブリーチ処理毛の方が高くなっているのでブリーチする事により摩擦の変動分が高くなる事が分かる。

５．３　　AFM・LFM パラメータ解析

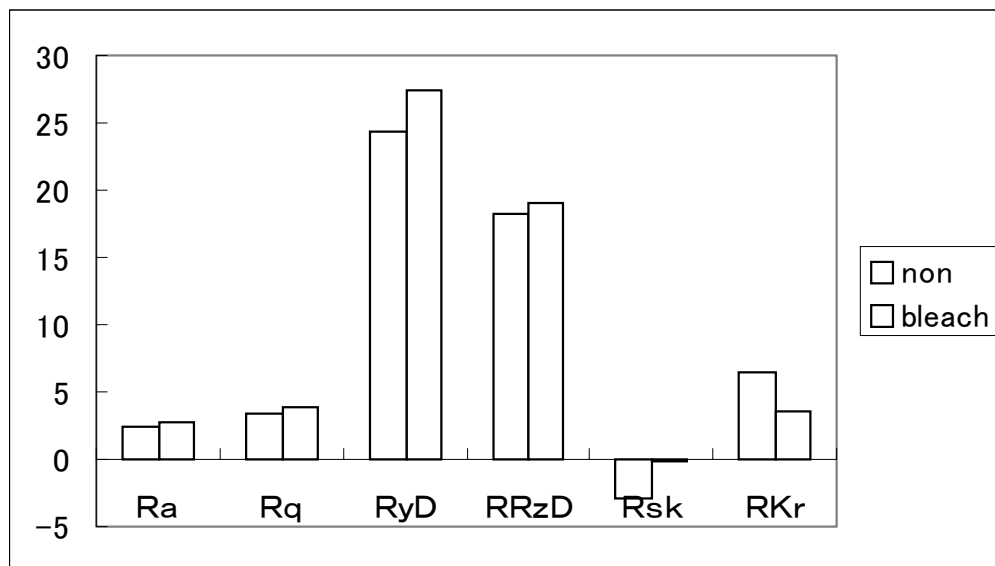



図 5.3-a　表面粗さの統計処理結果

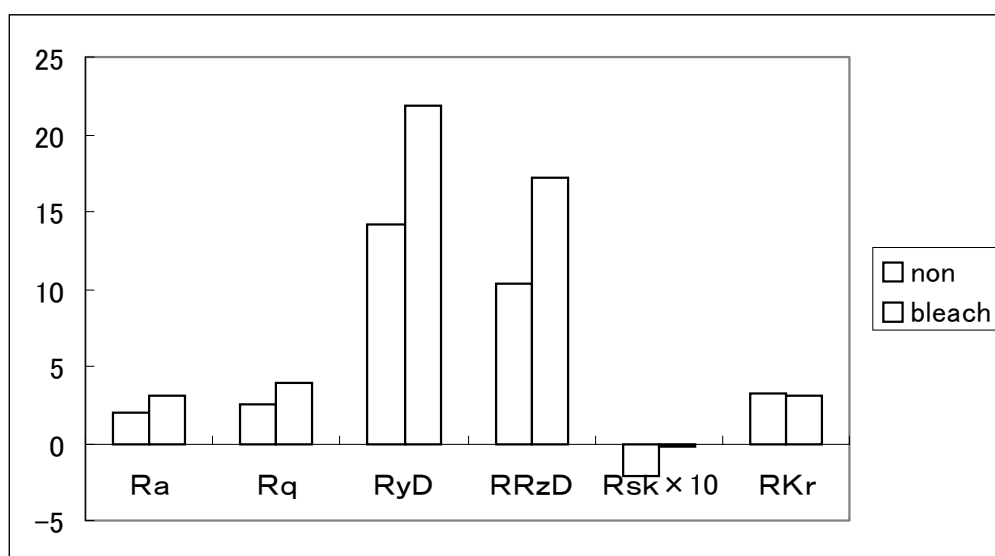



図 5.3-b　摩擦変動の統計処理結果

粗さ・摩擦変動の統計処理の結果、Ra,Rq RyD RRzD の各パラメータはブリーチ処理後に高い値を示している。

５．４ 表面観察

未処理毛とブリーチ処理毛の表面の摩擦分布を図に示す。

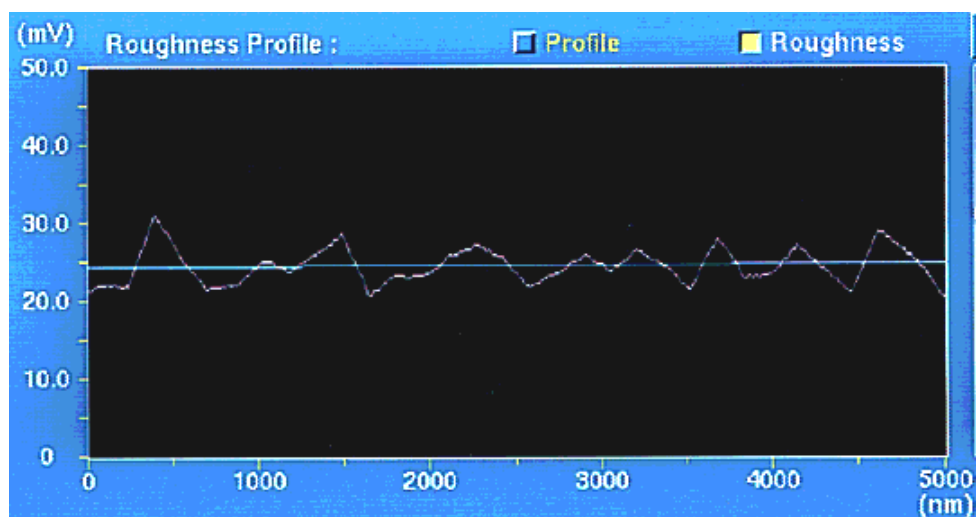



図 5.4-a 未処理毛の表面摩擦

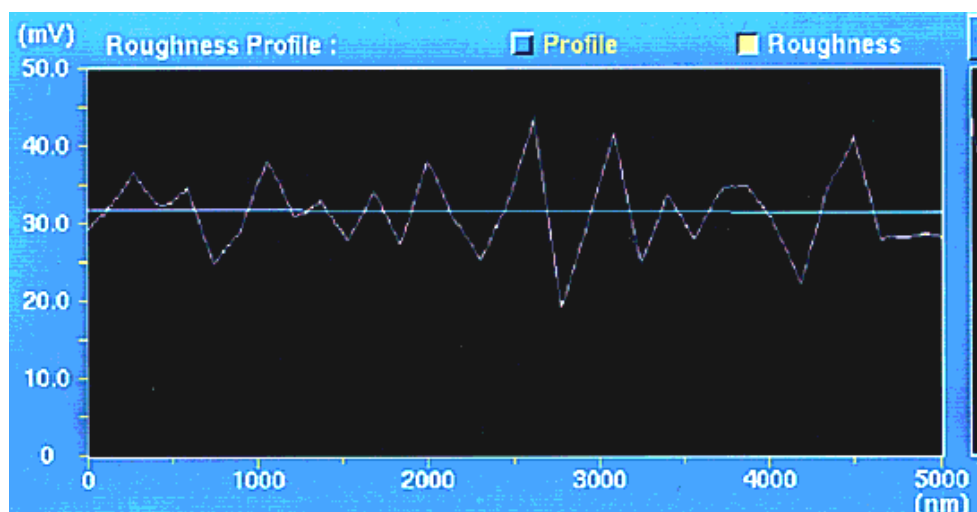



図 5.4-b ブリーチ処理毛の表面摩擦

表面の摩擦分布を見比べてみると、未処理毛の方は所々高い値を示している。ブリーチ処理する事により、摩擦分布の状況は、ガウス分布化しており、この事からブリーチする事により摩擦が増加している事を示している。

6. 結言

最初に示した一般的な評価法に深い関わりを持つ各統計量を指標とする事で、微細部分からの評価を行ってきた。SPM を用いて微細部分を評価した結果、AFM ・ LFM で測定し、各パラメータを解析することにより、一般的な評価と同じ結果が出た。これにより SPM を用い微細領域からの損傷評価は、新たな評価法としての指針となり得る。

また、Rkr,Rsk の各パラメータを使った事で、Rsk は０に近づき、Rkr は３に近づくという結果が分かった。この事からブリーチする事により、摩擦の分布状況がガウス分布化する事により摩擦力が増大するという事が分かった。

参考文献

[1]：日本化粧品技術者会誌 No.11 ｐ．15 （1997）

[2]：FRAGRANCE JOURNAL 臨時増刊号 No.13 p.152 (1994)

[3]：トライボロジスト第３９巻 1994 年第 6 号 P.３2

[4]：クラーレンス･R･ロビンス；毛髪の科学（1982）,フレグランスジャーナル社

[5]：日本分光学会測定法シリーズ 35：固体の表面を測る

[6]：表面科学シリーズ３　表面の構造解析

[7]：固体表面分析２

[8]：日本表面科学会編：表面分析図鑑

[9]：クラーレンス･R･ロビンス；毛髪の科学 （1982） P.1～P.17,フレグランスジャーナル社

[10]：セイコーインツルメンツ株式会社
http://www.sii.co.jp

[11]：花王株式会社
http://www.kao.co.jp

[12]：オリンパス NV2000 走査型プローブ顕微鏡取扱説明書 P.５－１

[13]：FRANGRANCE JOURNAL 臨時増刊 No.13 (1994)
第2章 毛髪に関する有用性評価・測定法
毛髪の動摩擦係数測定法 矢名葉 滋

付録 A

カンチレバー

１ カンチレバーとは

SPM において測定する際に走査させる部分で、AFM や LFM に用いるカンチレバーとしては Albrecht らにより提案された窒化シリコン（SiN）製のマイクロカンチレバーが広く使われている。短冊形状のカンチレバーの自由先端には、四角すい形状の探針が形成されている。

実際の AFM/LFM 測定に関しては、四角すい形状の探針の先端が試料に接するように配置し使用される。

・カンチレバー材料として求められる事

データの再現性を考える際に再現性を落とす原因として測定中の摩擦による探針形状の変化が挙げられる。接触面積や探針の変形状態が変化するため、探針の磨耗の度合いによりレバー部のねじれが変化する。この為にカンチレバーの探針は磨耗の少ない材料であることが望ましい。また、今後の探針材料として有望視されている DLC（Diamond Like Carbon）は、SiN と同等かまたはそれ以上の良好な磨耗特性を持つため期待されている。DLC 探針を持つカンチレバーを作製するには、膜質の安定化の他、プロセス上の課題を解決する必要があるとされている。[8)]

２ SiN マイクロカンチレバーの作製プロセス

・ シリコンウェーハ上に短針の型（凹部）を形成する。（下図 3.4-a）
・ この型にカンチレバーの材料となる SiN を堆積し、フォトリソグラフィーによりカンチレバーのレバー形状を形成する。(下図 3.4-b)
・ 一方でカンチレバーの支持部となるガラスを加工し、カンチレバーが形成してあるシリコンウェーハと接合する。(下図 3.4-c)
・ 最後に探針の型であるシリコンウェーハを溶かし、SiN 製のカンチレバーをガラスの支持部に転写して完成する。(下図 3.4-d)

このような作製法はシリコンウェーハを型材として微細な三次元構造物を作成することからマイクロキャスティング法と呼ばれている。

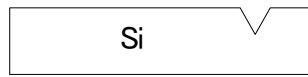
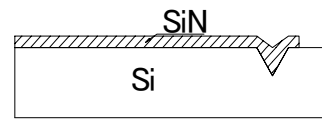
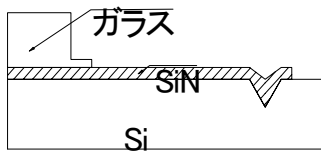
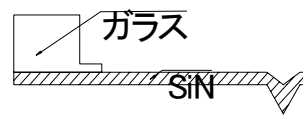



図3.4: マイクロキャスティング法によるSiN マイクロカンチレバーの作製プロセス

付録 B

1．毛根の構造

皮膚表面の下部は毛根であり、それは毛包の中に包まれている。毛包の基部には毛乳頭がある。毛乳頭は、新しい毛髪を生み出すための栄養を運ぶ血流によってそれらを与えられている。毛乳頭は毛髪成長のためには非常に重要な構造である。なぜならそれは男性ホルモン、つまりアンドロゲンの受容体を内に含んでいるからである。アンドロゲンは毛髪成長を規制し、頭髪においてアンドロゲンは、この種の脱毛を遺伝的にこうむりやすい個々人において、毛包が次第に小さくなり毛髪がより細くなるような変化を引き起こすのである。（図 3.6）[10)]

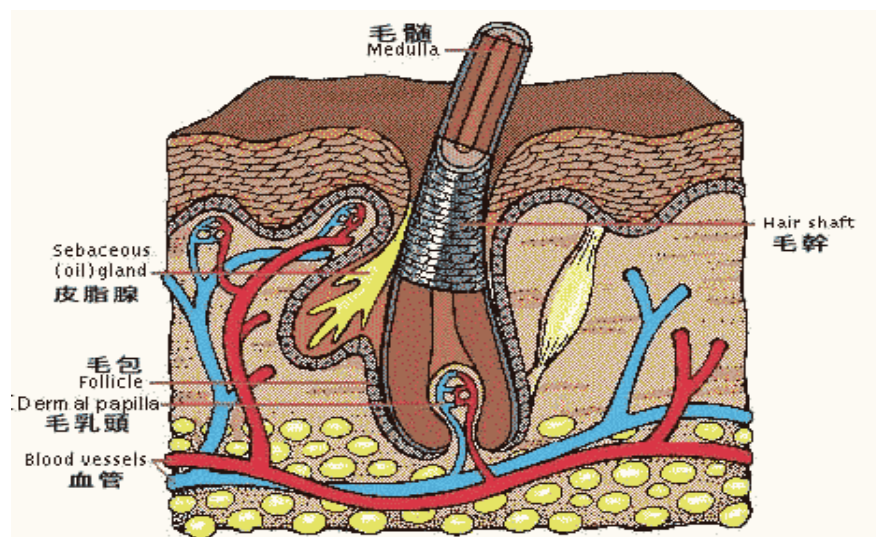



図 3.6: 毛根の構造

２. 毛髪の成長サイクル

毛包は繰り返すサイクルをもって成長する。一つのサイクルは３つの局面に分けられる。

１）活動期 anagen－－－成長局面。

２）移行期 catagen－－－移行の局面。

３）休止期 telogen－－－休止の局面。

それぞれの毛髪は近くに生えている他の毛髪とは独立にこれらの局面を通過する。

活動期－－－成長局面

どんな時期でも、全ての毛髪の約 85％が成長局面にある。活動期、もしくは成長局面は 2 年から 6 年と差がある。毛髪は 1 年間に約 10cm 成長し、そしてどんな個々の毛髪も１メートル以上の長さに成長する事はないようである。

移行期－－－移行の局面

活動期の終わりになると、毛髪は一週間から二週間続く移行期に入る。移行期の間に、毛包は通常の長さの約１/６まで短くなる。下の部分は破壊されて、毛乳頭は毛包からはなれて下部に残る。

休止期－－－休止の局面

休止期は移行期に続いてやってきて、通常それは５～６週間続く。この時期の間、毛髪は成長せず、毛乳頭が休止期にとどまっている間、毛髪は毛包にくっついたままである。全ての毛髪の約 10～15％がどんな時期でも休止期のもとにある。

休止期の終わりには、毛包は再び活動期に入る。毛乳頭と毛包の基部はいっしょになり、新しい毛髪が形成され始める。もし古い毛髪がまだ抜け落ちていなかったならば、新しい毛髪が古い毛髪を押し出す。そして成長サイクルが再び全般にわたって繰り返される。

3．毛髪の成分

毛髪の構成成分はほとんどがケラチンというたんぱく質でできている。たんぱく質は下図3.7に見るとおり約20種類のアミノ酸でできている。その中で特に含有率の多いシスチンというアミノ酸がケラチンをつくりあげているということがわかる。その他はメラニン色素、水分、脂質、微量元素などがある。 また、毛髪主成分のケラチンタンパク質は、20種類のアミノ酸がポリペプチド結合した高分子化合物である。

シスチンは硫黄(S)を含んでいるのが特徴で、毛を焼くといやな臭いがするのはシスチンが分解して生じた硫黄酸化物の臭いである。

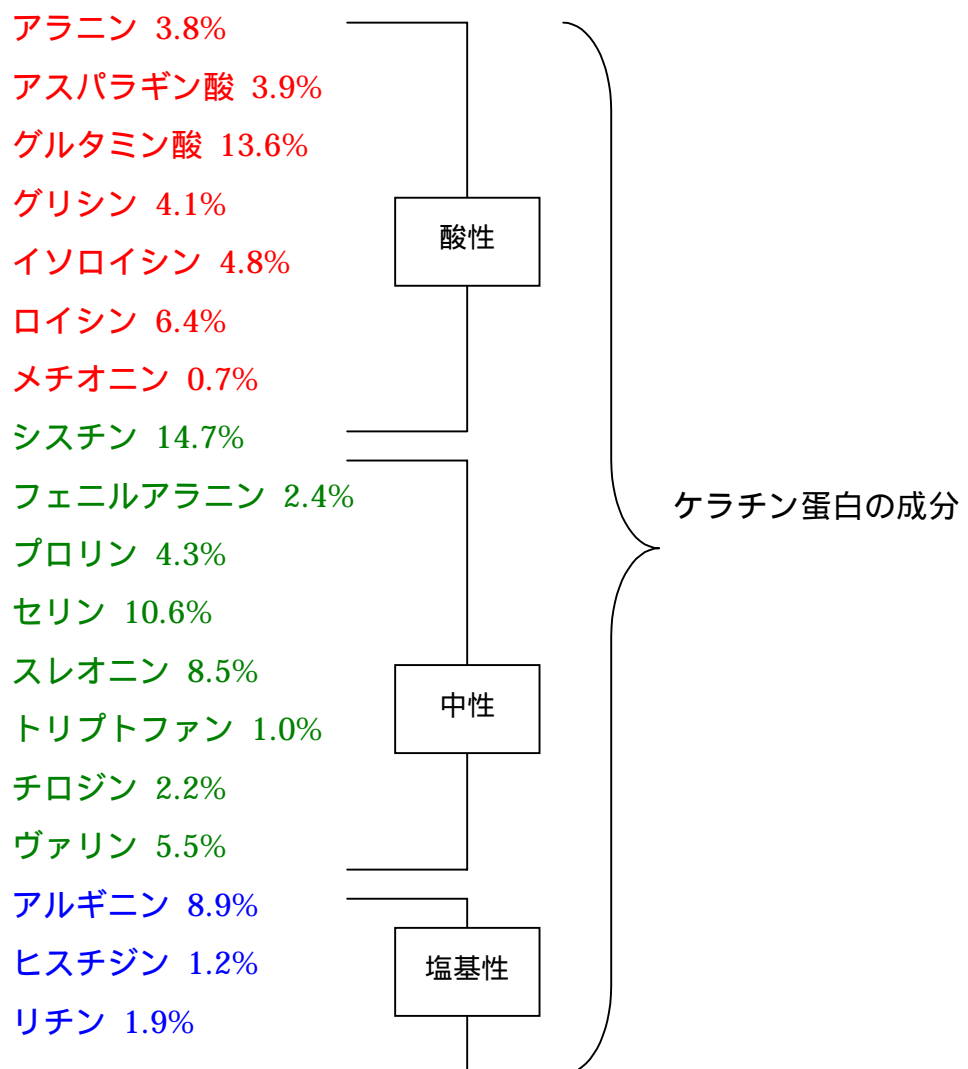



図 3.7: 毛髪の成分 11)

付録 C

1. SPM 操作方法

SPM 操作方法を表 1 に示す。

表 1: SPM 操作方法

2ch-SPM(AFM&LFM)	
1.除振台の調整	除振台の四隅が均等に浮いているか確認する。
2.装置の電源ON	コンピュータを除くすべての装置の電源をONにする。
3.コンピュータの起動	コンピュータの電源をONし、Console Loginが表示されたのを確認しspmと入力する。次にシステム管理のプルダウンメニューから2ch-SPMを選択するとソフトウェアが立ち上がる。
4.サンプルの確認	カンチレバー調整ユニットを引き抜きサンプルをセットする。
5.カンチレバーの位置調整	カンチレバー調整ユニットを差し込む。前後水平調整つまみによりカンチレバー背面にレーザのスポットが当たるようにカンチレバーを移動させる。変位出力モニターの値が0mAになるように上下移動つまみを調整する。このときレバーポジションつまみは中間値にしておく。
6.サンプルの位置決め	レバーポジションつまみをゆっくり時計回りに回しカンチレバーを退避させる。　ジョグシャトルによりサンプルを上下させ光学顕微鏡のピントを合わせ、ジョイスティックにより位置決めを行う。　サンプルを少し下げレバーポジションつまみをゆっくり回し変位出力モニタの値を－0.2mAに合わせる。
7.カバーのセット	外乱が問題になる場合には測定カバーユニットを装着する。　再度レバーポジションで変位出力モニタの値を－0.2mAに合わせる。
8.条件の設定	コンピュータ画面により測定条件を設定する。
9.アプローチ	コンピュータ画面によりサンプルのアプローチを行う。
10.スキャン	コンピュータ画面により測定を開始しデータを取り込む。
11.サンプルの取り外し	コンピュータ画面によりサンプルをリリースしジョグダイヤルによりサンプルを充分下げサンプルを取り外す。
12.データの解析	取り込んだデータをコンピュータにより解析する。
13.データの保存	データをハードディスクまたはMO等に保存する。
15.コンピュータの終了	ソフトをEXITで終了しConsole Loginが表示されたのを確認した後shutと入力し処理が終了したらコンピュータの電源をOFFにする。
16.装置電源のOFF	すべての装置の電源をOFFにする。

２．１ SPM 測定設定条件

2.1.1 SPM 測定パラメータ

測定の際の設定について解説する。

・ Scanner type：現在取り付いているスキャナユニット名を表示する。

・ Area range：現在設定されている走査領域を表示する。Wide（広範囲走査）と Narrow（狭範囲走査）の 2 つがある。

・ XY servo：リニア補正を行うか否かを設定・表示する。
ON 時は 0.1～10.0（秒/1 ライン）の走査速度で使用する事。

・ Scan rate：1 ライン往復する走査時間を設定・表示する。
走査速度により、1 ラインの長さ（ドット数）が変化する。
0.01～0.1（秒/1 ライン）未満の場合：1 ラインのドット数 64
0.1～10.0（秒/1 ライン）の場合：1 ラインのドット数 512
但し、2-chSPM 測定時は 0.1～10.0（秒/1 ライン）に設定し 1 ラインのドット数は、512 固定である。

・ Scan line：走査ライン数（ライン/1 画面）を設定・表示する。

・ Scan size：走査範囲を設定・表示する。

・ Scan rotation ：走査方向の回転を設定・表示する。90 度毎の回転が可能。ドロップダウンリスト（0,90,180,270）が表示されるので使用する走査方向を選択する。

・ P-gain：走査時のサーボゲイン（比例定数）を設定・表示する。
微細な箇所を見る場合には感度をよくする為にゲインを上げる。

・ I-gain：走査時のサーボゲイン（積分定数）を設定・表示する。サンプルにより断面形状がエッヂの部分などで発進する事があるので、その際はゲインを下げる。

サーボ積分定数を 0 に設定すると、自動的にサーボ比例定数も 0 となり、サーボ OFF となる。

・ Input：走査時の信号取り込みモードを設定・表示する。ドロップダウンリストより使用する入力信号を選択する。

・ Topography：スキャナの Z 方向の変位を読み込む。通常この変位信号が AFM 像となる。

・ Torsion：カンチレバーのねじれ測定モード。LFM 測定時に使用する。

＊LFM 測定時には、走査方向を 90°に設定し、かつ LFM 用カンチレバーを使用する事。

・ Data acquisition：走査時の信号取り込みの方向を設定・表示する。通常の測定は、行きのデータ（Forward）でデータを取り込むが、帰り（Reverse)で取り込む事により方向の違いによるデータの変化を測定できる。

・ L.P.F.：取り込みデータのローパスフィルタの ON/OFF を設定・表示する。マウスにより 10,20,100,200,1K,2K,OFF に設定する。

・ H.P.F.：取り込みデータのハイパスフィルタの ON/OFF を設定・表示する。ON にすると、約 1.6Hz のハイパスフィルタが作用する。

・ Spring constant：カンチレバーのバネ定数を示す。

・ Load：測定サンプルに対するカンチレバーの荷重値を設定・表示する。

・ Thickness：サンプルの厚さを設定・表示する。

2.2.2 本研究 SPM 設定

測定は以下の設定条件、表 4.2 にて行った。

表 4.2: 本研究 SPM 設定

測定条件	2ch-SPM	
	ch-1 AFM	ch-2 LFM
Scanner type	S100C	
Area range	Wide	
XY servo	On	
Scan rate	1.0sec/line	
Scan line	128	
Scan size	20000nm	
Scan rotation	90	
P-gain	30	
I-gain	35	
Input	Topography	Torsion
Data acquisition	Forward	Forward
L..P.F.	Off	Off
H.P.F.	Off	Off
Spring const.	0.37N/m	
Load	5.0nN	
Thickness	0.5mm	

付録 D

LFM 信号

LFM 測定では一定の荷重値の元でカンチレバーの張り出し方向（X 方向）と垂直な方向（Y 方向）に試料を走査する。この時試料と探針の間に働く摩擦力によってカンチレバーがねじれる。このカンチレバーのねじれ傾き角に比例する信号を LFM 信号あるいは Torsion 信号と呼んでいる。この LFM 信号を測定する事で、摩擦力を測定する事が可能となる。

ここで摩擦力の定量化には２つの段階がある。第 1 段階は摩擦力の大きさとカンチレバーの傾く角度の変換（N/rad）である。第 2 段階として傾き角と検出信号の変換（V/rad）である。

第 1 段階の摩擦力 vs 角度変換はカンチレバーの構造、探針形状、センサービームの位置などによって異なる為、シミュレーションなどによりモデル化が必要である。

一方、第２段階の信号 vs 角度については、NV2000 の変位センサーは臨界角合焦検出方式を用いた ZP センサーを用いている。このためカンチレバーの Z 方向の変位量と独立に、カンチレバーの LFM 方向の傾き角を検出できる。

LFM の校正方法

LFM 信号の校正には図 F.１のような曲率半径 Rf の円筒型ミラーが用いられる。

このミラーは例えば光ファイバーのガラス部分を抜き取り洗浄した上で、金属コートをして作成する事が可能である。

円筒型ミラーの中心軸をカンチレバーの張り出し方向に一致させておき、センサービームを円筒型ミラーの最上部にあわせる。この後 ZP センサーの出力信号が０V となるようにサーボ動作を行いながら、円筒形ミラーを Y 方向に走査する。円筒形ミラーは連続的に Y 方向の角度が変化していくために走査距離から反射面の角度を見積もる事が可能となる。

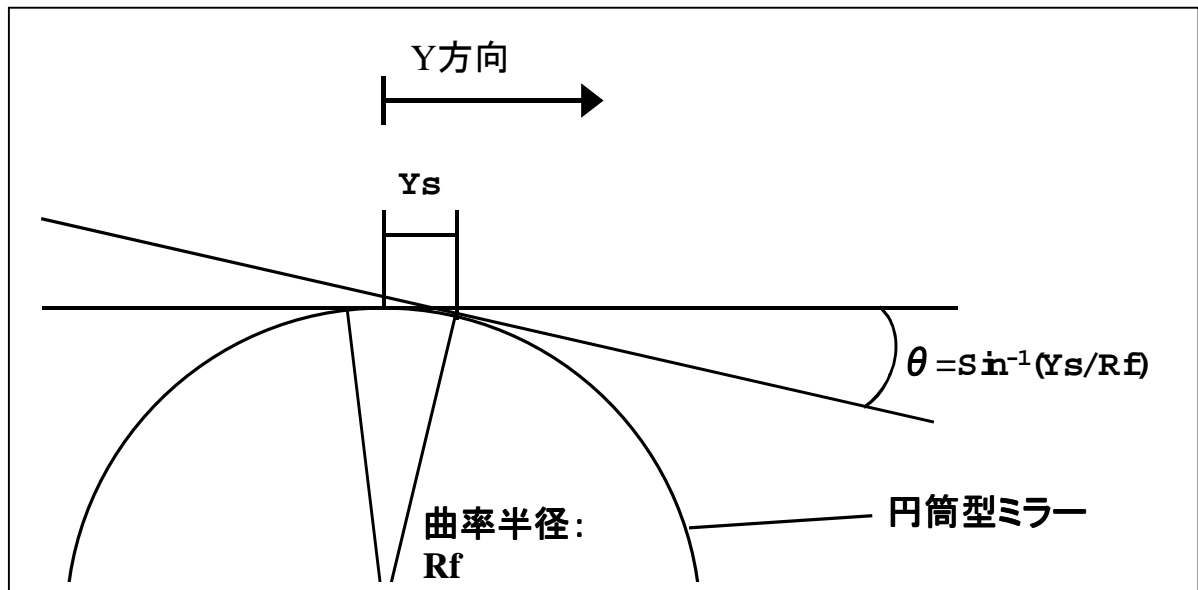



図 F.1 校正用円筒型ミラー

例えば図 F.1 のような円筒型ミラーで走査距離が 0.6μm だったときに LFM 信号の変化量が 2.65V だったとすると LFM 信号ゲインは以下のようにして換算される。

円筒型ミラーの曲率半径を Rf、走査の距離を Ys とするとそのビーム位置での角度θは、

$\theta=\sin^{-1}(Ys/Rf)=\sin^{-1}(0.6/62.5)=0.55[degree]=0.0096[rad]$

となる。この時の電圧変動が 2.65V であるから LFM ゲインにすれば

LFM ゲイン$=V_{LFM}/\theta=4.82[V/degree]=276[V/rad]$

となる。

LFM 信号の角度換算

ここで LFM 信号は現在電圧で表示されており、摩擦力見積をするためには角度の換算が必要になる。これには LFM ゲインの逆数を用いた方が便利である。

たとえば上述したセンサーゲインでは 1/LFM ゲイン=0.208[degree/V]
=0.0036[rad/V]

になる。[21)]

付録　E

硬さデータ

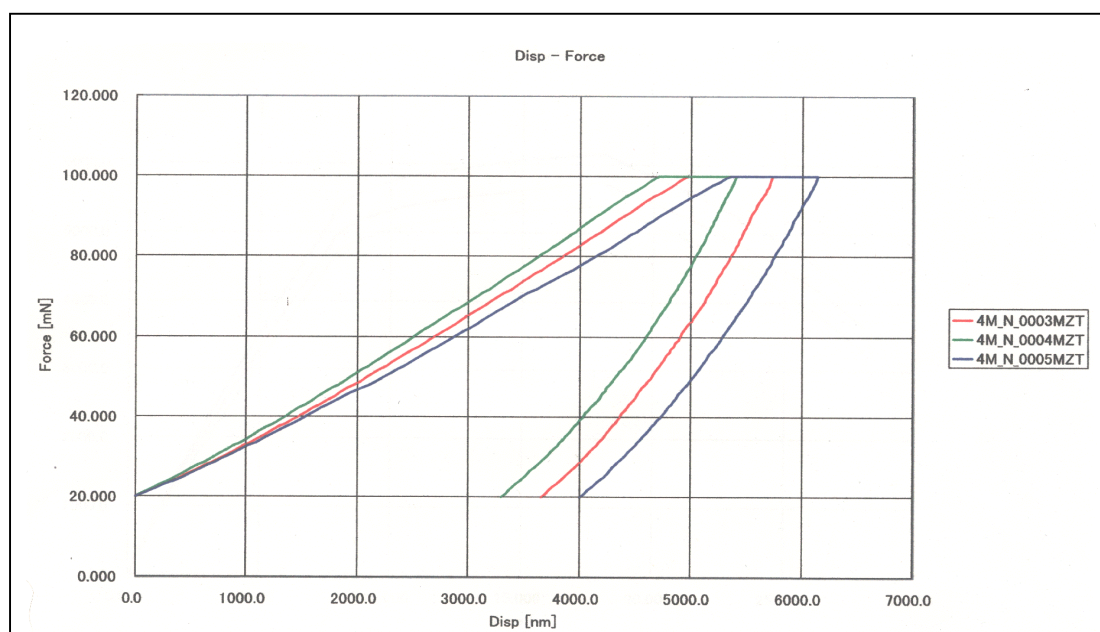



図 1-ａ　未処理毛

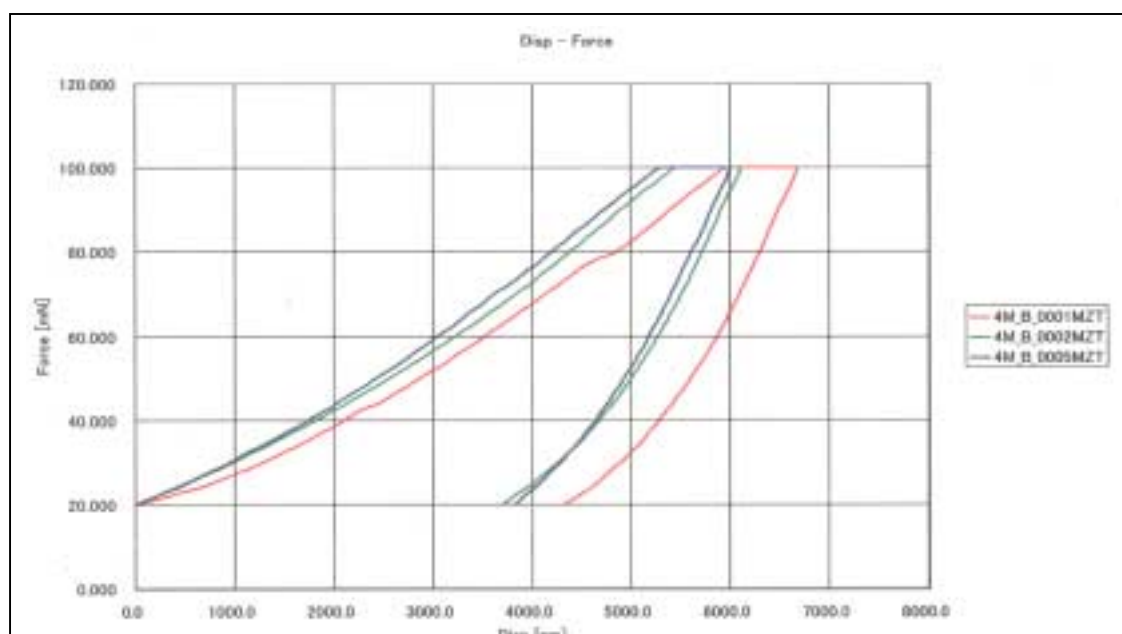



図 2-ｂ　ブリーチ処理毛

毛髪の任意の三箇所の表面に、鉛直方向に荷重をかけていくと、ブリーチ処理毛した毛髪の方が最大応力が低くなり、軟らかくなっている事が分かる。この結果から、ブリーチ処理により硬さも低下している事が分かる。

付録　E

年齢別データ

40 才データ（Roughness 解析）

a) 摩擦変動分統計処理結果

b) 表面粗さの統計処理結果 40

40才データ（Profile解析）

a) 摩擦変動分統計処理結果

b) 表面粗さの統計処理結果

80 才データ（Roughness 解析）

a) 摩擦変動分統計処理結果

b) 表面粗さの統計処理結果

80 才データ（Profile 解析）

a) 摩擦変動分統計処理結果

b) 表面粗さの統計処理結果

４才データ（Profile 解析）

a) 摩擦変動分統計処理結果

b) 表面粗さの統計処理結果